

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 8 月 12 日 (12.08.2004)

PCT

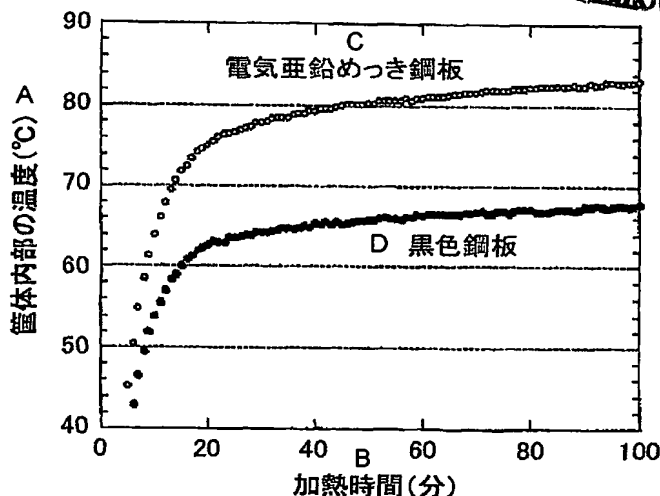
(10) 国際公開番号  
WO 2004/067802 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 22/42, 22/50, 28/00 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000951 (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中丸 裕樹 (NAKA-MARU, Hiroki) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 JFE スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 大塚 勇三 (OHTSUKA, Yuuzoh) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 JFE スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 佐久間 剛 (SAKUMA, Takeshi) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 JFE スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 尾形 浩行 (OGATA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 JFE スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 海野 茂 (UMINO, Shigeru) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 JFE スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 多田 千代子 (TADA, Chiyoko)
- (22) 国際出願日: 2004 年 1 月 30 日 (30.01.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2003-023467 2003 年 1 月 31 日 (31.01.2003) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): J F E スチール株式会社 (JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: BLACK ZINC-PLATED STEEL SHEET

(54) 発明の名称: 黒色亜鉛系めっき鋼板



A...TEMPERATURE (°C) INSIDE THE CASE  
B...HEATING TIME (MINUTE)  
C...ELECTRO-ZINC-PLATED STEEL SHEET  
D...BLACK STEEL SHEET

(57) Abstract: A black zinc-plated steel sheet is characterized in that the surface of a zinc-plated steel sheet having been subjected to a blackening treatment is provided with a composite coating formed by applying a treatment liquid to which phosphate ions, vanadate ions, metal ions,  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carboxylic acid and a glycoluril resin are added, and in that the surface of the composite coating is provided with an organic resin layer. The black zinc-plated steel sheet are excellent in heat absorption/dissipation properties, conductivity, and corrosion resistance at worked portions, and contains no hexavalent chromium.

(57) 要約: 黒色化処理された亜鉛系めっき鋼板表面に、リン酸イオン、バナジン酸イオン、金属イオン、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸およびグリコールウリ

[続葉有]



[JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号JFEスチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 落合 憲一郎 (OCHIAI, Kenichiro); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号JFEスチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

ル樹脂が添加された処理液を塗布して形成された複合皮膜を有し、さらに該複合皮膜の表面に有機樹脂層を有することを特徴とする黒色亜鉛系めっき鋼板。前記黒色亜鉛系めっき鋼板は、優れた吸放熱性を有し、導電性および加工部耐食性にも優れ、6価クロムを含有しない。

## 明細書

### 黒色亜鉛系めっき鋼板

#### 技術分野

本発明は、黒色亜鉛系めっき鋼板に関し、特に、優れた吸放熱性、導電性、電磁波シールド性、平板部耐食性および加工部耐食性を有し、使用時に発熱する電子機器の筐体材料などとして、無塗装で使用可能であるとともに有害な6価クロムを含有しない黒色亜鉛系めっき鋼板に関する。

#### 背景技術

近年、電子機器の性能の向上に伴い、CPU（中央処理装置）などからの発熱量が増大する傾向にあり、その熱の放散が大きな課題となっている。例えば、パソコン、特にデスクトップ型パソコンの場合、通常、放熱のためにファンが用いられているが、回転数を上げて風量を増大させると、騒音が大きくなるという問題がある。また、カーオーディオの内部など、ファンを取付けにくい機器もある。このような場合に、筐体からの放散による伝熱量を増すことができれば、ファンなしで、またはファンの回転数を増大させることなく、機器内部から発生した熱を速やかに機器外部に放散することができる。

上記観点から、鋼板に吸放熱性を付与する試みがなされている。例えば、顔料としてのカーボンブラックとチタニアを含有する塗膜を有する鋼板が提案されている（例えば、特開2002-226783号公報）。これは、個々の顔料成分の熱放射率が最大になる赤外線波長領域が異なることから、これらの顔料を組み合わせることにより、広い波長領域に渡って高い熱放射率を示す塗膜を鋼板表面に形成する発明である。このような鋼板を筐体材料として使用すると、機器内部からの発熱を筐体を通じて効果的に外部に逃がすことが可能になる。

しかしながら、十分な効果を得るためには顔料を多量に含有させる必要があり、そのために、膜厚を厚くしなければならず、コスト高の問題が出てくる。また、膜厚の増大に伴い鋼板表面の電気抵抗が増加する問題もある。電子機器から発生する電磁波の漏洩を防止するためには、筐体のアースを確実に取る必要があり、そのためには、鋼板表面の導電性

が良好であることが重要である。電磁波の漏洩防止は電子機器にとっては必須であることから、吸放熱性を付与するために、熱放射率の高い顔料を多量に含有する塗料の使用には限界があった。

他方、従来から複写機の内部部品などに用いられている黒色亜鉛系めっき鋼板は、黒色外観を呈し、可視光に対する反射率が低いという特性のほかに、通常の亜鉛系めっき鋼板に比べて高い熱放射率を有することが知られている。

ところで、一般に鋼板上に黒色皮膜を形成するための方法は、以下に大別される。

(a) カーボンブラックなどの黒色顔料を含む塗料を、スプレーまたはロールコーターなどによって塗布し、数十 $\mu$ mの膜厚の黒色皮膜を形成する方法、

(b) 予め形成されているめっき層自体を反応または電解させることによって黒色皮膜を形成する方法。

しかしながら、(a)法による黒色鋼板には、前述した普通鋼板に顔料を含有する塗装膜を形成した場合のような導電性の低下の問題がある。

(b)法に分類される方法には、様々なものがあるが、近年は特に環境保護の観点から6価クロムを含まない黒色皮膜の形成方法が注目されている。例えば、亜鉛系めっき鋼板を基材とし、亜鉛系めっき層の表面に、ニッケルおよび亜鉛の金属と、ニッケルおよび亜鉛の酸化物、さらに任意に水酸化物を含む金属/酸化物複合黒色皮膜を形成し、さらにその上層に、樹脂と、少なくともチオカルボニル基含有化合物および/またはバナジン酸化合物を含み、かつ任意にリン酸化合物および/または微粒シリカを含む非クロム型防錆皮膜層を形成し、必要により、さらにその上層として、任意に黒色顔料および/または防錆顔料を含む有機樹脂層を有する、溶接可能な非クロム型黒色処理亜鉛系めっき鋼板が提案されている(例えば、特開2000-290783号公報)。

また、表面にZnが存在している金属基材上に、Ni、CoおよびFeよりなる群から選ばれる一種以上の金属が30~200mg/m<sup>2</sup>置換析出して、これらの金属の酸化物層が形成されていることを特徴とする黒色外観に優れた表面処理金属材料が提案されている(例えば、特開2002-47579号公報)。

(b)法による黒色鋼板はいずれも、クロメート処理に代わる耐食性処理を施した、黒色亜鉛系めっき鋼板を提供することを目的としたものであり、平板部ではそこそこの耐食性を有するものの、加工部耐食性が不十分であるという問題があった。

### 発明の開示

本発明の目的は、経済的で、かつ優れた吸放熱性を有し、導電性と電磁波シールド性および平板部耐食性、さらには加工部耐食性にも優れ、内部で発熱する電子機器の筐体材料などとして、無塗装で使用可能であるとともに6価クロムを含有しない黒色亜鉛系めっき鋼板を提供することである。

上記目的を達成するために、本発明は、亜鉛系めっき鋼板と、該亜鉛系めっき鋼板上に形成された黒色皮膜と、該黒色皮膜上に形成された、リン酸イオン、バナジン酸イオン、金属イオン、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびグリコールウリル樹脂を含有する複合皮膜と、該複合皮膜上に形成された有機樹脂層とを有する黒色亜鉛系めっき鋼板を、提供する。

前記黒色皮膜は、前記亜鉛系めっき鋼板の表面を黒色化処理して得られた皮膜であるのが好ましい。黒色皮膜の膜厚は、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

前記複合皮膜は、 $0.02 \sim 1 \text{ mg/m}^2$ の付着量を有するのが好ましい。

前記複合皮膜中の金属イオンは、Mgイオン、Znイオン、Mnイオン、Alイオンのグループから選択された少なくとも一つであるのが望ましい。

前記複合皮膜は、リン酸イオン、バナジン酸イオン、金属イオン、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびグリコールウリル樹脂を含有する処理液を前記黒色皮膜上に塗布して形成される。

前記処理液中の金属イオンは、Mgイオン、Znイオン、Mnイオン、Alイオンのグループから選択された少なくとも一つであるのが望ましい。

前記処理液は、下記の添加量を有するのが好ましい。

リン酸イオン： $20 \sim 85 \text{ mass\%}$ 、バナジン酸イオン： $0.5 \sim 20 \text{ mass\%}$ 、  
金属イオン： $5 \sim 20 \text{ mass\%}$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸： $2 \sim 60 \text{ mass\%}$ 、  
グリコールウリル樹脂： $1 \sim 20 \text{ mass\%}$

前記有機樹脂層は、ポリエステル系樹脂塗料、フッ素樹脂塗料、塩化ビニルポリマー塗料、アクリル樹脂塗料からなるグループから選択された一つの塗料を塗布することによって形成されのが好ましい。

前記有機樹脂層は、 $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$ の膜厚を有するのが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

図1は、吸放熱性試験装置の模式図である。

図2は、参考例の電気亜鉛めっき鋼板と、実施例1の複合皮膜および有機樹脂層を有する黒色系亜鉛めっき鋼板を用いた場合の吸放熱性を示す図である。

図3は、平板状の電磁波シールド材の漏洩ノイズ測定用のブロック図を示す。

図4は、図3に示す装置のA1筐体に試料を載せずに、開口状態で測定したノイズの例である。

図5は、実用されている材料であるところの電気めっきぶりを試料とした場合の電磁波シールド性試験の測定例である。

図6は、実施例1の電磁波シールド性試験の測定例である。

図7は、図3に示す装置のA1筐体に供試材を載せずに、開口状態で、かつ、高周波を発振出力させないで外来ノイズを測定した例である。

### 発明を実施するための形態

本発明の黒色亜鉛系めっき鋼板は、黒色化处理された亜鉛系めっき鋼板表面に、リン酸イオン ( $\text{PO}_4^{3-}$ )、バナジン酸イオン ( $\text{VO}_3^-$ )、金属イオン、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびグリコールウリル樹脂が添加された処理液を塗布して形成された複合皮膜を有し、さらに該複合皮膜の表面に有機樹脂層を有することにより、吸放熱性、導電性および、電磁波シールド性に優れることはもとより、平板部耐食性に加えて、該鋼板を加工した場合の加工部耐食性にも優れており、広範な用途における実用に十分に耐え得るのである。

本発明の基材となる黒色化处理された亜鉛系めっき鋼板は、亜鉛めっき鋼板または亜鉛合金めっき鋼板、例えば、溶融亜鉛めっき鋼板、亜鉛-アルミ ( $\text{Zn}-5\text{mass\%Al}$ ) 溶融めっき鋼板、亜鉛-アルミ ( $\text{Zn}-5.5\text{mass\%Al}$ ) 溶融めっき鋼板などの亜鉛系めっき鋼板が黒色化处理されたものである。特に、黒色化处理により形成される黒色皮膜は密着性に優れ、量産品質が安定していることから、黒色化处理された亜鉛-ニッケル合金系めっき鋼板が好ましい。黒色化处理は亜鉛系めっき鋼板を、湯洗、アルカリ脱脂などの通常の処理を行った後、施されることが好ましい。

本発明の基材となる黒色化处理された亜鉛系めっき鋼板は、まず、亜鉛系めっき層の表面を黒色化处理して黒色皮膜が形成される。黒色皮膜の膜厚は $0.01\sim0.5\mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $0.05\sim0.2\mu\text{m}$ であるのが特に好ましい。 $0.01\mu\text{m}$ 未満では黒色化が不十分であるばかりでなく、十分な吸放熱性を得ることができないことがある。 $0.5\mu\text{m}$ を超えると黒色皮膜の亜鉛系めっき鋼板に対する密着性が劣化することがある。黒色皮膜の厚みは、FIB (集束イオンビーム加工装置) 加工などで作成した薄膜の断面TEM (透過型電子顕微鏡) 観察などで確認することができる。

黒色化处理方法は特に限定されず、陽極電解、陰極処理、交番電解などの電気化学的な処理方法や、ニッケル、コバルト、鉄などの金属をそれらの金属の酸化物とともに置換析出させる処理方法などの一般的な方法を用いることができる。これらの方法によって、酸化物を主成分とした黒色皮膜が形成されることにより、亜鉛系めっき鋼板の表面を黒色化することができる。

黒色化处理方法はその安定性の観点から、亜鉛-ニッケル合金層を有する電気亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板を、例えば、塩素酸イオン ( $\text{ClO}_3^-$ ) を $5\sim100\text{g/l}$ 、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) を $10\sim300\text{g/l}$  含む水溶液中で、 $\text{pH}0.5$ 以上 $3.0$ 未満、温度 $3$

0～75□、電気量10～300C/dm<sup>2</sup>の条件で陽極電解する方法が推奨される。亜鉛系めっき鋼板の表面に形成する黒色皮膜は、少なくとも亜鉛を含む金属とこれらの金属の酸化物とを含み、さらにこれらの金属の水酸化物が含まれていてもよい。これらの金属を例示すれば、亜鉛、ニッケルなどである。

本発明の複合皮膜は、黒色化処理された亜鉛系めっき鋼板表面に、リン酸イオン、バナジン酸イオン、金属イオン、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびグリコールウリル樹脂が添加された処理液を塗布して形成され、例えば、リン酸水溶液中に、バナジン酸化合物、金属化合物、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびグリコールウリル樹脂が添加された処理液を、黒色化処理された亜鉛系めっき鋼板表面に塗布し乾燥することにより形成される。

該処理液の塗布のしやすさ、および乾燥のしやすさの点から、該処理液のリン酸イオン、バナジン酸イオン、金属イオン、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびグリコールウリル樹脂の全添加量濃度は10～30 mass%とすることが好ましい。溶媒は水、または水と混合可能な有機溶媒または無機溶媒との混合媒体を使用する。

該処理液はリン酸イオンが添加され酸性であることから、該処理液を塗布することにより、亜鉛系めっき層から亜鉛が一部溶出し該処理液中の亜鉛イオン活量が増加する。引き続く乾燥中に、該処理液中の各種成分が濃化され、黒色皮膜の表面に析出して、リン酸イオン、バナジン酸イオン、金属イオン、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびグリコールウリル樹脂を含有する複合皮膜が形成される。

前記処理液のpHは1.5～4が好ましく、より好ましいのは2.5～3.5である。pHは、例えば、アンモニアを適宜添加して調整される。pHが1.5未満では、該処理液の塗布から乾燥までの間に、亜鉛系めっきが激しく溶解し、亜鉛系めっきおよび黒色皮膜が損傷することがある。pHが4を超えると、該処理液に添加した各種金属イオンが安定に存在できず、水酸化物として沈殿し、塗布が困難になることがある。該処理液の塗布は通常の方法、例えば、ロールコーター法、スプレー法、バーコーター法などにより実施される。

該処理液の塗布後の乾燥は最高到達板温として80～250℃とすることが好ましい。さらに好ましくは100～180℃である。80℃未満では、乾燥時間が長くなり過ぎ、連続ラインでの塗布乾燥には不都合である。乾燥温度としては250℃であれば十分であ



り、必要以上に上げることはエネルギーの浪費になる。

本発明の複合皮膜の付着量は $0.02 \sim 1 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。さらに好ましいのは $0.05 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ である。 $0.02 \text{ g/m}^2$ 未満では耐食性が不十分であり、 $1 \text{ g/m}^2$ を超えると表面電気抵抗が増加し、必要な導電性および電磁波シールド性が得られないことがある。

前記処理液中のリン酸イオンは乾燥時に黒色皮膜上にリン酸塩として析出し、耐食性向上に寄与するとともに、該処理液中の各種金属イオン成分を該処理液中で安定化させる効果を有する。該処理液中の主成分であるリン酸イオン $\text{PO}_4^{3-}$ の該処理液への添加量は、リン酸イオン、バナジン酸イオン、金属イオン、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびグリコールウリル樹脂の、各々の該処理液への添加量を合計した総量に対して $20 \sim 85 \text{ mass\%}$ であるのが好ましく、 $50 \sim 80 \text{ mass\%}$ が特に好ましい。 $20 \text{ mass\%}$ 未満では前記複合皮膜中に形成されるリン酸塩による被覆が不十分となり、耐食性が劣化することがある。 $85 \text{ mass\%}$ を超えると、前記複合皮膜中のフリーのリン酸が増加することになり、やはり耐食性が劣化することがある。また、これは、該処理液中のリン酸イオン濃度を過剰にすることを意味し、経済的ではない。

前記処理液中のバナジン酸イオンは、前記複合皮膜の耐食性向上に寄与する効果を有する。バナジン酸イオン $\text{VO}_3^-$ の該処理液への添加量は、リン酸イオン、バナジン酸イオン、金属イオン、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびグリコールウリル樹脂の、各々の該処理液への添加量を合計した総量に対して、 $0.5 \sim 20 \text{ mass\%}$ であるのが好ましい。さらに好ましくは $4 \sim 8 \text{ mass\%}$ である。 $0.5 \text{ mass\%}$ 未満では耐食性が不十分であることがあり、 $20 \text{ mass\%}$ を超えると、やはり耐食性が劣化することがある。また、これは、該処理液中のバナジン酸イオン濃度を増大させることを意味し、該処理液中で不安定になり、該処理液を保管中に沈殿物を生成する原因になることがある。バナジン酸は、バナジン酸ナトリウム、バナジン酸カリウム、バナジン酸アンモニウムなどのバナジン酸塩の形で該処理液中に添加することが好ましい。

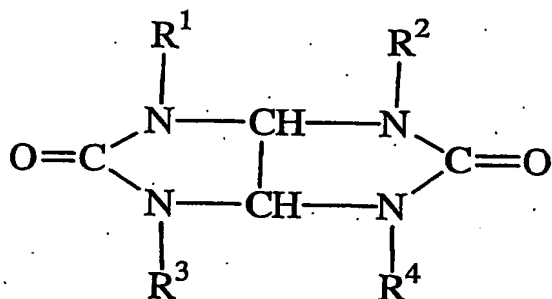
前記処理液中の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸は、前記複合皮膜の黒色皮膜との密着性を向上させる効果がある。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸の該処理液への添加量は、リン酸イオン、バナジン酸イオン、金属イオン、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびグリコールウリル樹脂の、各々の該処理液への添加量を合計した総量に対して、 $2 \sim 60 \text{ mass\%}$ であるのが好ま

しい。さらに好ましいのは10～30mass%である。2mass%未満では前記黒色皮膜との密着性改善効果が不十分であり、結果として加工部耐食性が不十分となることがある。

60mass%を超えると導電性および電磁波シールド性が劣化することがある。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。

前記処理液中のグリコールウリル樹脂は、後述する、前記複合皮膜の表面に設ける有機樹脂層、例えば、ポリエステル系樹脂層との密着性を著しく向上させる効果がある。グリコールウリル樹脂の該処理液への添加量は、リン酸イオン、バナジン酸イオン、金属イオン、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびグリコールウリル樹脂の、各々の該処理液への添加量を合計した総量に対して、1～20mass%が好ましい。さらに好ましいのは5～15mass%である。1mass%未満では、有機樹脂層との密着性改善効果が不十分であり、結果として加工部耐食性が不十分となることがある。20mass%を超えると導電性および電磁波シールド性が劣化することがある。

グリコールウリル樹脂は、下記構造式で示されるモノマー、もしくは該モノマーの重合体、もしくは該モノマーの縮合体、もしくは該モノマーと、該モノマーの重合体と、該モノマーの縮合体と、の混合物である。



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はH、または $\text{C}_n \text{H}_{2n+1}$ で示されるアルキル基、または $\text{C}_n \text{H}_{2n} \text{OH}$ 、または $\text{C}_n \text{H}_{2n} \text{OC}_m \text{H}_{2m+1}$ で示され、 $m$ 、 $n$ は1～4の整数である。また、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は全て同一でも、異なってもよい。)

該モノマーとしては、グリコールウリルの1-, 3-, 4-, 6-アミノ基の全部または一部にメチロール、ブチロールなどが付加した誘導体、該誘導体をさらにメチル化、メチル/エチル化、ブチル化などさせたアルキルエーテル化誘導体、などを挙げることができる。

該モノマーの縮合体としては、メチロール基などを介して縮合してなるオリゴマーを挙げることができる。

好ましいのは水溶性に優れており、前記処理液中での安定性が良好である、テトラメチロール化グリコールウリルとそのオリゴマーである。

前記処理液中の金属イオンは前記複合皮膜の緻密性を上げ、耐食性を向上させる効果を有する。金属イオンは、Al、Mg、Mn、Zn、Co、Ti、Sn、Ni、Fe、Zr、Sr、Y、Nb、Cu、Ca、V、Ba、Naからなる群から選ばれる一種または二種以上の金属の酸化物、炭酸塩、リン酸塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、オキシ酸塩、ホウ酸塩、フッ化物などの金属化合物の形態で添加することが好ましい。より好ましいのはリン酸塩、水酸化物、酸化物、炭酸塩、硝酸塩または酢酸塩である。特に好ましいのはMgイオン、Znイオン、Mnイオン、Alイオンから選ばれる一種または二種以上の、リン酸塩、水酸化物、酸化物、炭酸塩、硝酸塩または酢酸塩である。

耐食性の向上の観点からは、特にAl、Mg、Mn、Zn、Co、Ti、Sn、Ni、Fe、Zr、Sr、Y、Nb、Cu、Ca、V、Ba、Naからなる群から選ばれる一種の、または二種以上の合計量の、該処理液への添加量が、リン酸イオン、バナジン酸イオン、金属イオン、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびグリコールウリル樹脂の、各々の該処理液への添加量を合計した総量に対して、5～20mass%であるのが好ましい。さらに好ましいのが8～15mass%である。これらの金属イオンの添加により、前記複合皮膜の緻密性がより向上し、高耐食性が得られる。5mass%未満では該複合皮膜の耐食性の向上が不十分であり、20mass%を超えると該複合皮膜の析出物が粗大化し、かえって耐食性を損なうことになることがある。

本発明の黒色亜鉛系めっき鋼板においては、前記黒色皮膜、前記複合皮膜の表面にさらに有機樹脂層を形成する。有機樹脂層を形成することにより、加工部耐食性の向上を図ることができる。該有機樹脂層は、金属のプレコート用として用いられている塗料を適用して形成すればよい。具体的には、ポリエステル系樹脂塗料、フッ素樹脂塗料、塩化ビニルゾル塗料、アクリル樹脂塗料などが適用される。中でも、加工性に優れる家電製品のプレコート鋼板用塗料に多用されるポリエステル系樹脂塗料が好ましい。

なお、一般的なプレコート鋼板の場合には、有機樹脂層の膜厚は10 $\mu$ m以上であるが、本発明の黒色亜鉛系めっき鋼板における該有機樹脂層の膜厚は0.1～4 $\mu$ mとすること

が好ましい。特に好ましいのは $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ である。 $0.1 \mu\text{m}$ 未満では、耐アルカリ性が不十分であり、 $4 \mu\text{m}$ を超えると導電性および電磁波シールド性が劣化することがある。

本発明の該有機樹脂層は、前記複合皮膜の表面に、前記塗料をロールコート、スプレー塗装、刷毛塗り、浸漬塗装、カーテンフローなどの手段により塗布し、リンガーロールで押圧し、焼付けすることにより形成される。

焼付け温度は最高到達板温として $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 程度とすることが好ましい。 $150^\circ\text{C}$ を下回る場合には該有機樹脂層の硬化がやや不足したり、該有機樹脂層に溶媒が残存するため、やや耐食性に劣ることがある。また $200^\circ\text{C}$ を上回る場合には、特に問題はないが、該有機樹脂層の成分の部分的な分解による黄変が認められることがある。

#### 実施例

以下、実施例に基づいて本発明を詳しく説明する。本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

##### (実施例1～25、比較例1～7)

実施例1～25および比較例1～7において、亜鉛系めっき鋼板に、下記の方法により、黒色皮膜、複合皮膜および有機樹脂層を形成して黒色亜鉛系めっき鋼板を製造した。また参考例として黒色化処理を施さず、複合皮膜および有機樹脂層を形成させない電気亜鉛めっき鋼板（めっき付着量 $20 \text{ g/m}^2$ ）を用いた。

##### (黒色皮膜の形成)

電気めっきラインにて、鋼帯幅 $1200 \text{ mm}$ 、鋼帯厚 $0.8 \text{ mm}$ の冷延鋼板の両面に、亜鉛-ニッケル合金めっき（めっき付着量 $20 \text{ g/m}^2$ 、ニッケル含有量 $15 \text{ mass\%}$ ）を施した後、塩素酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムを含む溶液（塩素酸イオン濃度 $80 \text{ g/l}$ 、硫酸イオン濃度 $100 \text{ g/l}$ 、 $\text{pH} 1.0$ 、温度 $50^\circ\text{C}$ ）中で、ニッケル電極を対極として電流密度 $40 \text{ A/dm}^2$ で陽極処理を行い、両面に黒色皮膜を形成した。該黒色皮膜膜厚は陽極処理時間を制御することにより調整した。該黒色皮膜膜厚を表1、2に示した。該黒色皮膜膜厚は、FIB（集束イオンビーム加工装置）加工で作成した薄膜の、断面TEM（透過型電子顕微鏡）観察を行い測定した。

##### (複合皮膜の形成)

オルトリン酸水溶液（試薬特級リン酸使用）に、パナジン酸ナトリウム（試薬特級）、

イタコン酸（試薬鹿特級）、塩基性炭酸亜鉛（試薬鹿特級）、水酸化アルミニウム（試薬鹿特級）、水酸化マンガン（試薬鹿一級）、酸化マグネシウム（試薬特級）、およびテトラメチロール化グリコールウリル樹脂（「サイメル1172」、三井サイテック株式会社製）を、表1、2に示す処理液中の添加量（固形分量）になるように、それぞれ添加し、処理液（全固形分濃度：20質量%）を調製した。pHはアンモニア水（試薬鹿特級）を用いて2.9に調整した。

また、比較例7として、水溶性アクリル樹脂（関東化学株式会社製、ポリアクリル酸）を100.0質量部、チオカルボニル基含有化合物（関東化学株式会社製、チオ尿素）を2.5質量部、リン酸化合物（関東化学株式会社製、リン酸アンモニウム）を1.0質量部、および微粉シリカ（日産化学工業株式会社製、スノーテックス-N）を10.0質量部を、脱イオン水に添加し、全固形分濃度が20.0質量%となるコーティング剤を作成した。

該処理液を前記亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板の両面の、前記黒色皮膜の表面にロールコーターを用い両面に塗布し、最高到達板温が15秒で120℃となるように乾燥して複合皮膜を形成した。

また、比較例7のコーティング剤を前記亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板の両面の、前記黒色皮膜の表面にバーコーターを用いて塗布し、最高到達温が20秒で150℃となるように加熱して皮膜を形成した。

該複合皮膜および前記皮膜の付着量と、該複合皮膜中のリン酸イオン、バナジン酸イオン、金属（亜鉛、アルミニウム、マンガン、マグネシウム、ナトリウム）イオン、 $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和カルボン酸およびグリコールウリル樹脂の添加量を表1、2に示した。付着量は予め該処理液中のリン酸濃度を一定にして複合皮膜を形成した標準試料による検量線を用いた蛍光X線分析により求めた。

#### （有機樹脂層の形成）

ポリエステル-メラミン樹脂系PCM塗料（「Vニット#9900」、大日本塗料株式会社製）に、シンナー（「Vニットシンナー」、大日本塗料株式会社製）を混合し、粘度をフォードカップ#4-20s（25℃）に調整して得た塗料溶液を、前記複合皮膜の両表面にロールコーターで塗布し、最高到達板温が20秒で200℃となるように加熱して、有機樹脂層を形成した。該有機樹脂の膜厚を表1、2に示した。膜厚は、断面SEM（走

査型電子顕微鏡) 観察を行い測定した

前記の方法で得られた黒色亜鉛系めっき鋼板について、前記有機樹脂層の密着性、吸放熱性、耐食性(平板部と曲げ加工部)、耐アルカリ性、導電性および電磁波シールド性を下記の方法により評価した。

(密着性試験)

前記黒色亜鉛系めっき鋼板を、縦100mm、横50mmの大きさに切り出した試験片を、外R1.5mmで90°曲げを行い、曲げ加工部を設けた。該曲げ加工部の外側の折り目に沿って粘着テープ(商品名:セロハン粘着テープ、ニチバン株式会社製)を貼った後に引離しを行い、該複合皮膜および/または該有機樹脂層の剥離の有無を外観の変色によって目視で判定した。全く変色なしのものを○、変色面積率が5%未満のものを△、変色面積率が5%以上のものを×として、結果を表3、4に示した。ここでいう変色面積率とは粘着テープを貼った曲げ加工部全面積に対する該複合皮膜および/または該有機樹脂が剥離し外観が変色した面積の合計の百分率である

(吸放熱性試験)

図1に示す試験装置を作製して吸放熱性試験を行った。筐体1(内寸:縦280mm、横280mm、高さ110mm、上面が完全に開口となっている)をアクリル樹脂板(板厚2mm)で組立て、筐体1の内面(側面および底面)にアルミホイル2(商品名:アルミホイル、株式会社武田コーポレーション社製)を貼り筐体1の内面(側面および底面)を完全に被覆した。筐体1の内部底面中央に設置したアルミ架台3の上に底面より10mmの高さに位置するように、シリコンラバーヒーター4(商品名:シリコンラバーヒーター、アズワン株式会社製、縦150mm、横150mm、電力密度0.6w/cm<sup>2</sup> - 100V加圧時)をセットし、直流安定化電源5(最大70V、1A)から電圧を供給し、発熱させた(入力65V×705mA=45.8W)。筐体1に天板6として、前記黒色亜鉛系めっき鋼板から、縦300mm、横300mmの大きさに切り出した試験片を、前記有機樹脂層を塗布した面が、筐体1の上面開口部(側面上端部)に設置されたパッキング7に接するように載せ、密封した。下記のシース型白金抵抗温体10とヒーター4との間の空間に、該ヒーター4から該シース型白金抵抗温体10への直接輻射防止用アルミホイル8(縦200mm、横200mm)を、シリコンラバーヒーター4の直上、かつ、底面から35mmの定置に、底面と平行に設置し、その位置を維持できるようにアルミホイル8

の4角を針金9で支えた。

天板6から鉛直下方向に35mm離れ、かつ、アルミホイル8から鉛直上方向に40mm離れた筐体1内部にシース型白金抵抗測温体10（直径1.6mmφ、長さ150mm）を筐体1の側面から水平を保つように差込み、筐体1内部の水平方向の中央部、天板6から鉛直下方向に、35mmの付近の温度を測定できるようにした。筐体1内部温度の変化をデータロガー11に記録し、筐体1の内部温度が定常状態に達したときの温度から天板の吸放熱性を判定した。判定基準は、筐体1内部温度が、参考例に示す電気亜鉛系めっき鋼板を天板6に用いた場合に比べて、低下幅が5℃以上のときは○、5℃未満のときは×とした。判定結果を表3、4に示した。

図2は天板6に参考例の電気亜鉛めっき鋼板と、実施例1の黒色亜鉛系めっき鋼板を用いた場合の加熱時間に伴う筐体1の内部の温度の変化を示すグラフである。後者の場合は、筐体1の内部温度が前者に比べて低く、吸放熱性が良好なことがわかる。

#### （耐食性試験）

前記黒色亜鉛系めっき鋼板を、密着性試験と同様な大きさに切り出し、同様に曲げ加工部を設けた試験片に、サイクル塩水噴霧試験（JIS Z 2371-2000 中性塩水噴霧試験に準拠した塩水噴霧を8h、噴霧停止16hを1サイクルとする試験の繰返し試験）を3サイクル行い、曲げ加工部と、曲げ加工されていない平面であって前記有機樹脂層が塗布されている面である平板部との、それぞれの白錆発生状況を目視で判定した。全く白錆の発生がないものを○、白錆発生面積率が5%未満のものを△、白錆発生面積率が5%以上のものを×とした。判定結果を表3、4に示した。ここでいう白錆発生面積率とは、曲げ加工部と平板部をそれぞれ観測した全面積に対する白錆面積の合計の百分率である。

#### （耐アルカリ試験）

前記黒色亜鉛系めっき鋼板から縦100mm、横50mmの大きさに切り出した試験片を、脱脂液（「パルクリンN364S」、日本パーカライジング株式会社製）2g/lに、60℃で2min間浸漬し、取出し直後の複合皮膜および／または有機樹脂層の剥落を外観の変色によって目視で判定した。全く変色なしのものを○、変色面積率が5%未満のものを△、変色面積率が5%以上のものを×として、結果を表3、4に示した。ここでいう変色面積率とは観測全面積に対する変色面積の合計の百分率である。

## 14

## (導電性試験)

表面電気抵抗計（「ロレスタGP」、三菱化学株式会社製）を用い、4探針ESPプロープで、240g/探針の荷重で、前記黒色亜鉛系めっき鋼板から縦200mm、横100mmの大きさに切り出した試験片の、前記有機樹脂層が塗布された表面の電気抵抗を10箇所測定した。10箇所の配置は、試験片の半分の縦200mm、横50mmの領域に主に縦方向の位置の異なる任意の5箇所、もう半分の領域にも同様に主に縦方向の位置の異なる任意の5箇所とした。

10箇所とも抵抗値が1mΩ未満の場合を○、抵抗値が1mΩ以上の箇所が1～2箇所ある場合を△、抵抗値が1mΩ以上の箇所が3箇所以上ある場合を×と判定した。判定結果を表3、4に示した。

## (電磁波シールド性試験)

本発明の電磁波シールド性は、図3に示すような漏洩ノイズを測定することで評価した。板厚2mmのアルミ板により成型した外形100mm×100mm×100mmのA1製筐体23の中に、発振源として20MHzのクロック24を置き、20～1000MHzの高周波を20MHz毎に出力した。

A1製筐体23上面は100mm×100mmの開口となっていて、側面側に20mmのフチ25を突き出し、試料の評価面と接触するA1製筐体の上面が、外形140mm×140mm、幅20mmの額縁状になるようにした。前記黒色亜鉛系めっき鋼板から140mm×140mmの大きさに切り出した試料21（板厚約0.8mm）の評価面22を下面としてA1製筐体23の上面に接して載置した。そして試料21には垂直下方向へ1kgの荷重をかける。ここで評価面22は試料21の片方の表面である。

このようにA1製筐体23と試料21が接触している額縁状の合わせ目から漏洩してくる電磁波を、直径30mmのループアンテナ26で、フチ25から50mmの位置で受信し、25dBのプリアンプ27で増幅したのち、スペクトラムアナライザー（アドバンテスト（株）製R3162）28を用いて分析した。

電磁波シールド性は、図3に示す装置を用いて試料の評価面の漏洩ノイズをスペクトラムアナライザーで測定し、図4～図6に示すようなチャートを得た。

実施例および比較例の評価は、周波数20MHzから1000MHzまで20MHzごとに、バックグラウンドから3dB以上差があったピーク値を読み取り、下記式1にて換



算した値をノイズ評価値 (I) とした。

$$I = 10 \log (10^{0.1d_1} + 10^{0.1d_2} + \dots + 10^{0.1d_n}) \dots \text{式1}$$

n : ピーク値がバックグラウンドから 3 dB 以上差のあったピークの数

d1、d2、... dn : ピーク値とバックグラウンドの差 (3 dB 以上であったものに限る)

評価基準として、現時点では高度な電磁波シールド性を要求される用途に最適であると考えられ、実用されている材料であるところの電気めっきぶりき (すずめっき付着量 2.8 g/m<sup>2</sup>) を試料とした場合の測定例を図 5 に、実施例 1 の測定例を図 6 に、試料なしの状態での測定した例を図 4 に示した。また高周波を発振出力させないで試料なしの状態での測定した例を図 7 に示す。図 7 は外来ノイズを示している。図 5、図 6 から読み取ったピーク値とバックグラウンド (28 dB、図 4～図 7 中に矢印で示す) の差 (3 dB 以上であったものに限る) を読み取り、上記式 1 に代入し、算出結果を I<sub>0</sub> および I とした。尚、図 5、図 6 中 × をつけた場所のピークは図 7 に示す外来ノイズ由来であるため、上記式 1 の対象外とした。

実施例および比較例の試験材について、それぞれ漏洩ノイズを測定し、 $I/I_0 \leq 1.2$  を ○ とし、 $1.2 < I/I_0 \leq 1.4$  を △ とし、 $I/I_0 > 1.4$  を × と評価して表 3、表 4 に示した。

実施例 1～25 はいずれも、密着性、吸放熱性、平板部耐食性、曲げ加工部耐食性、耐アルカリ性、導電性および電磁波シールド性に優れている。これに対し黒色皮膜を有しない比較例 1 は吸放熱性が劣り、有機樹脂層を有しない比較例 2 は曲げ加工部耐食性と耐アルカリ性が劣り、複合皮膜を有しない比較例 3 と比較例 6 は、密着性、平板部耐食性、曲げ加工部耐食性、耐アルカリ性に劣り、特に有機樹脂層が 10.0 μm と厚い比較例 6 は、さらに導電性と電磁波シールド性に劣る。

また、バナジンを添加された処理液を用いていない比較例 4 は平板部耐食性、曲げ加工部耐食性が劣り、グリコールウリル樹脂を用いていない比較例 5 は密着性、曲げ加工部耐食性、耐アルカリ性が劣る。水溶性アクリル樹脂、チオカルボニル基含有化合物、りん酸化合物、微粉シリカからなるコーティング剤を用いた比較例 7 は、密着性、曲げ加工部耐食性、耐アルカリ性、導電性および電磁波シールド性が劣る。

表 1

	黒色 皮膜 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	複 合 皮 膜										有機 樹脂層 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	
		付着量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	$\text{PO}_4^{3-}$ (mass%)	$\text{VO}_3^-$ (mass%)	金 属 イ オ ン (mass%)				$\alpha, \beta$ 不飽和 カルボン酸 (mass%)	グリコール カル樹脂 (mass%)			
					Zn	Al	Mn	Mg			Na		合計
実施例1	0.15	0.10	69.0	6.8	4.8	0.5	3.4	2.0	1.6	12.3	6.7	5.2	1.0
実施例2	0.05	0.10	69.0	6.8	4.8	0.5	3.4	2.0	1.6	12.3	6.7	5.2	1.0
実施例3	0.08	0.10	69.0	6.8	4.8	0.5	3.4	2.0	1.6	12.3	6.7	5.2	1.0
実施例4	0.50	0.10	69.0	6.8	4.8	0.5	3.4	2.0	1.6	12.3	6.7	5.2	1.0
実施例5	0.15	0.40	69.0	6.8	4.8	0.5	3.4	2.0	1.6	12.3	6.7	5.2	1.0
実施例6	0.20	0.20	69.0	6.8	4.8	0.5	3.4	2.0	1.6	12.3	6.7	5.2	1.0
実施例7	0.15	0.30	69.0	6.8	4.8	0.5	3.4	2.0	1.6	12.3	6.7	5.2	1.0
実施例8	0.15	0.05	69.0	6.8	4.8	0.5	3.4	2.0	1.6	12.3	6.7	5.2	1.0
実施例9	0.15	0.10	21.0	19.0	3.0	0.5	2.0	2.0	4.4	11.9	28.1	20.0	1.0
実施例10	0.15	0.10	40.0	12.0	4.8	0.5	3.4	2.0	2.8	13.5	19.5	15.0	1.0
実施例11	0.15	0.10	60.0	7.0	6.0	2.0	5.0	5.0	1.6	19.6	7.4	6.0	1.0
実施例12	0.15	0.10	79.0	3.5	4.8	0.5	2.0	2.0	0.8	10.1	4.4	3.0	1.0
実施例13	0.15	0.10	84.0	2.2	4.8	0.5	2.0	2.0	0.5	9.8	2.0	2.0	1.0
実施例14	0.15	0.10	69.0	0.6	4.8	0.5	3.4	2.0	0.1	10.8	11.6	8.0	1.0
実施例15	0.15	0.10	69.0	4.2	4.0	0.8	1.0	0.1	1.0	6.9	12.9	7.0	1.0
実施例16	0.15	0.10	69.0	6.8	4.8	0.5	3.4	2.0	1.6	12.3	6.7	5.2	0.2
実施例17	0.15	0.10	69.0	6.8	4.8	0.5	3.4	2.0	1.6	12.3	6.7	5.2	0.5
実施例18	0.15	0.10	69.0	6.8	4.8	0.5	3.4	2.0	1.6	12.3	6.7	5.2	2.0

表 2

	黒色 皮膜 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	複 合 皮 膜										有機 樹脂層	
		付着量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	$\text{PO}_4^{3-}$ (mass%)	$\text{VO}_3^-$ (mass%)	金 属 イ オ ン (mass%)				$\alpha, \beta$ 不飽和 カルボン酸 (mass%)	グリコール カル樹脂 (mass%)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )		
					Zn	Al	Mn	Mg				Na	
実施例19	0.20	0.3	69.0	6.8	4.8	0.5	3.4	2.0	1.6	12.3	6.7	5.2	0.05
実施例20	0.15	0.3	69.0	6.8	4.8	0.5	3.4	2.0	1.6	12.3	6.7	5.2	4.00
実施例21	0.15	1.2	69.0	6.8	4.8	0.5	3.4	2.0	1.6	12.3	6.7	5.2	1.00
実施例22	0.15	0.3	19.0	10.0	4.8	0.5	3.4	2.0	2.3	13.0	35.0	23.0	1.00
実施例23	0.15	0.3	86.0	1.0	3.5	0.5	2.9	2.0	0.2	9.1	1.9	2.0	1.00
実施例24	0.15	0.3	69.0	6.8	1.0	0.0	0.0	2.0	1.6	4.6	11.6	8.0	1.00
実施例25	0.15	0.3	62.0	6.8	6.0	6.0	5.0	2.5	1.6	21.1	5.1	5.0	1.00
比較例1	0.00	0.3	69.0	6.8	4.8	0.5	3.4	2.0	1.6	12.3	6.7	5.2	1.00
比較例2	0.15	0.3	69.0	6.8	4.8	0.5	3.4	2.0	1.6	12.3	6.7	5.2	0.00
比較例3	0.15	0.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.00
比較例4	0.15	0.3	75.0	0.0	4.8	0.5	3.4	2.0	0.1	10.8	8.2	6.0	1.00
比較例5	0.15	0.3	77.0	8.0	6.0	0.7	4.0	2.0	1.9	14.6	0.4	0.0	1.00
比較例6	0.15	0.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10.00
比較例7	0.15	3.0*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0

\*: コーデイング剤 (水溶性アクリル樹脂: チオカルボニル基含有化合物: リン酸化合物: 微粉シリカ固形分質量比=100.0:2.5:1.0:10.0) ” — ” は含有しないことを意味する。

表 3

	密着性	吸放熱性	平板部 耐食性	曲げ加工部 耐食性	耐アルカリ性	導電性	電磁波 シールド性
実施例1	○	○	○	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	○	○	○	○
実施例7	○	○	○	○	○	○	○
実施例8	○	○	○	○	○	○	○
実施例9	○	○	○	○	○	○	○
実施例10	○	○	○	○	○	○	○
実施例11	○	○	○	○	○	○	○
実施例12	○	○	○	○	○	○	○
実施例13	○	○	○	○	○	○	○
実施例14	○	○	○	○	○	○	○
実施例15	○	○	○	○	○	○	○
実施例16	○	○	○	○	○	○	○
実施例17	○	○	○	○	○	○	○
実施例18	○	○	○	○	○	△	△

表 4

	密着性	吸放熱性	平板部 耐食性	曲げ加工部 耐食性	耐アルカリ性	導電性	電磁波 シールド性
実施例19	△	○	○	△	△	○	○
実施例20	○	○	○	○	○	△	△
実施例21	○	○	○	○	○	△	△
実施例22	○	○	○	△	○	○	○
実施例23	○	○	△	△	○	○	○
実施例24	○	○	○	△	○	○	○
実施例25	○	○	△	△	○	○	○
比較例1	○	×	○	○	○	○	○
比較例2	○	○	○	×	×	○	○
比較例3	×	○	×	×	×	○	○
比較例4	○	○	×	×	○	○	○
比較例5	×	○	○	×	×	○	○
比較例6	×	○	×	×	×	×	×
比較例7	×	○	△	×	×	×	×

## 請求の範囲

1. 亜鉛系めっき鋼板と、  
該亜鉛系めっき鋼板上に形成された黑色皮膜と、  
該黑色皮膜上に形成された、リン酸イオン、バナジン酸イオン、金属イオン、 $\alpha$ 、 $\beta$ —不飽和カルボン酸およびグリコールウリル樹脂を含有する複合皮膜と、  
該複合皮膜上に形成された有機樹脂層と、  
を有する黑色亜鉛系めっき鋼板。
2. 前記黑色皮膜が、前記亜鉛系めっき鋼板の表面を黑色化处理して得られた皮膜である請求の範囲1に記載の黑色亜鉛系めっき鋼板。
3. 前記黑色皮膜が、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の膜厚を有する請求の範囲1に記載の黑色亜鉛系めっき鋼板。
4. 前記複合皮膜が、 $0.02 \sim 1 \text{mg}/\text{m}^2$ の付着量を有する請求の範囲1に記載の黑色亜鉛系めっき鋼板。
5. 前記複合皮膜中の金属イオンが、Mgイオン、Znイオン、Mnイオン、Alイオンのグループから選択された少なくとも一つである請求の範囲1に記載の黑色亜鉛系めっき鋼板。
6. 前記複合皮膜が、リン酸イオン、バナジン酸イオン、金属イオン、 $\alpha$ 、 $\beta$ —不飽和カルボン酸およびグリコールウリル樹脂を含有する処理液を前記黑色皮膜上に塗布して形成された皮膜である請求の範囲1に記載の黑色亜鉛系めっき鋼板。
7. 前記処理液中の金属イオンが、Mgイオン、Znイオン、Mnイオン、Alイオンのグループから選択された少なくとも一つである請求の範囲1に記載の黑色亜鉛系めっき鋼板。

8. 前記処理液が、下記の添加量を有する請求の範囲6に記載の黒色亜鉛系めっき鋼板。  
リン酸イオン：20 ～85 mass%、 バナジン酸イオン：0.5～20 mass%、  
金属イオン：5～20 mass%、  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸：2～60 mass%、  
グリコールウリル樹脂：1～20 mass%
9. 前記有機樹脂層が、ポリエステル系樹脂塗料、フッ素樹脂塗料、塩化ビニルゾル塗料、  
アクリル樹脂塗料からなるグループから選択された一つの塗料を塗布することによって形  
成された有機樹脂層である請求の範囲1に記載の黒色亜鉛系めっき鋼板。
10. 前記有機樹脂層が、0.1～4  $\mu$ mの膜厚を有する請求の範囲1に記載の黒色亜鉛  
系めっき鋼板。

1/3

図 1

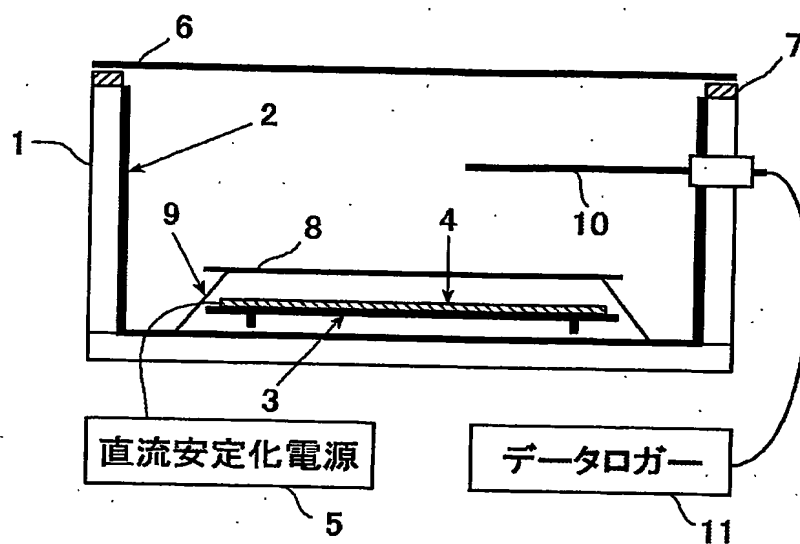
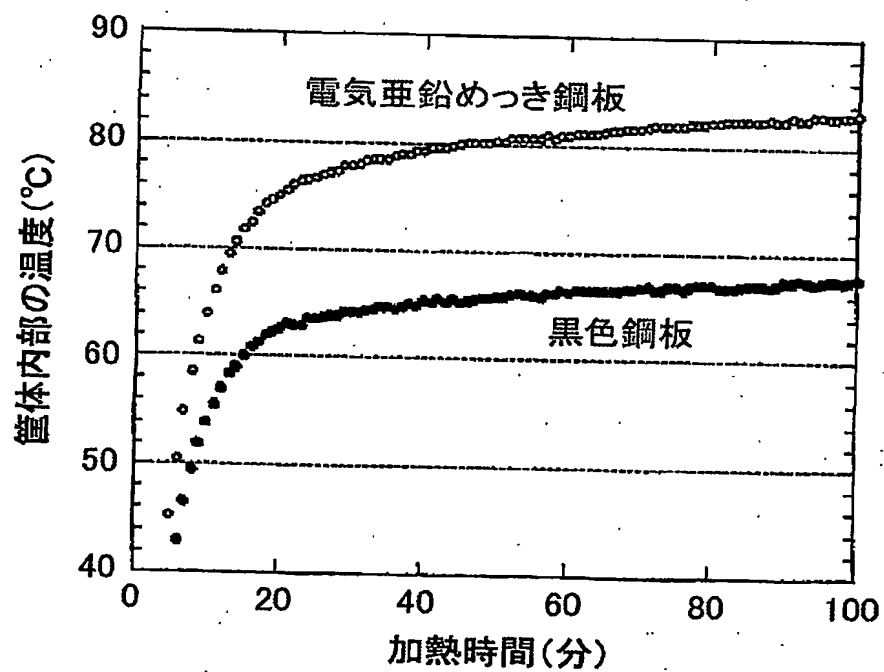


図 2





2/3

図 3

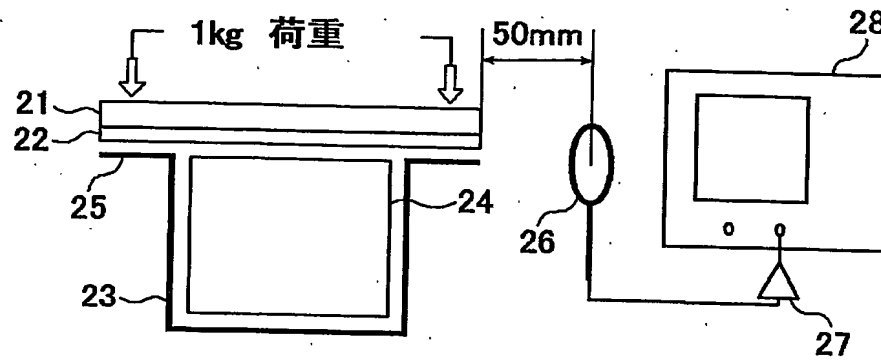


図 4

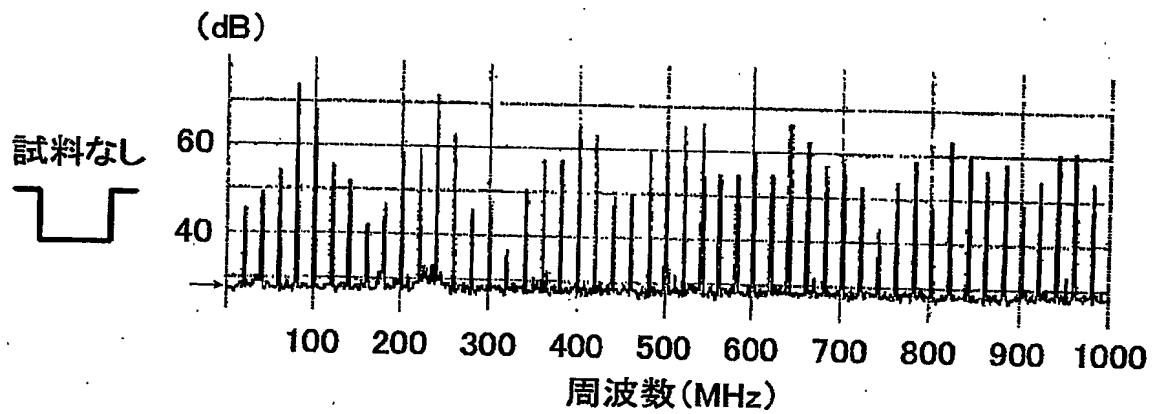
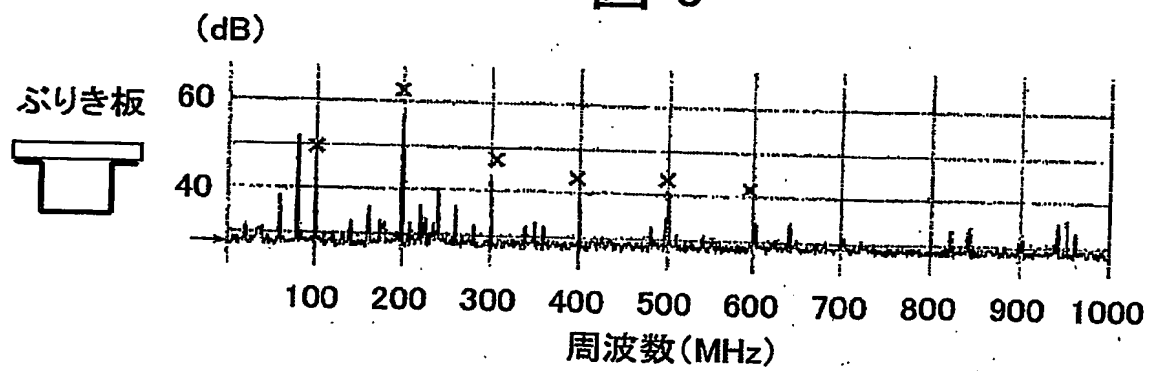


図 5



3/3

図 6

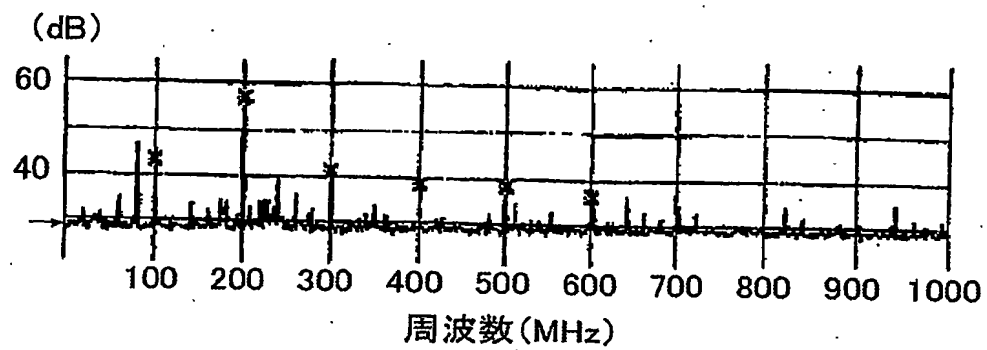
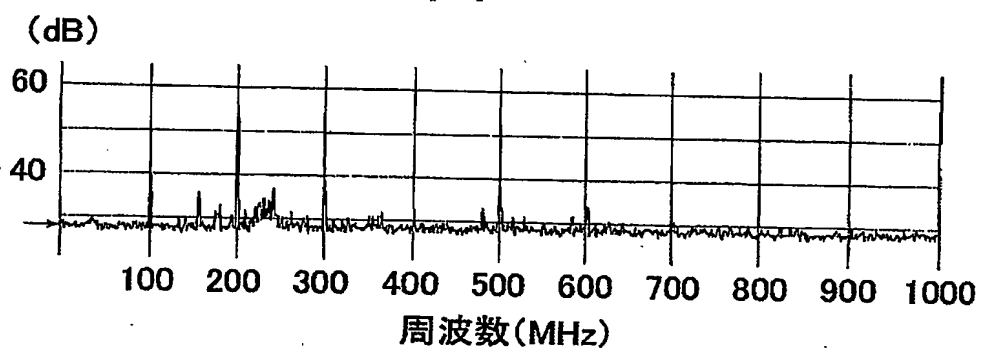


図 7



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000951

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C23C22/42, 22/50, 28/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C22/00-22/86, 28/00-28/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-70583 A (Nippon Steel Corp.), 01 April, 1987 (01.04.87), (Family: none)	1-10.
A	JP 2000-290783 A (Nippon Steel Corp.), 17 October, 2000 (17.10.00), (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
27 April, 2004 (27.04.04)Date of mailing of the international search report  
25 May, 2004 (25.05.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C 22/42, 22/50, 28/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C 22/00-22/86, 28/00-28/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 62-70583 A(新日本製鐵株式会社), 1987. 04. 01 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2000-290783 A(新日本製鐵株式会社), 2000. 10. 17 (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 04. 2004

国際調査報告の発送日

25. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

長者義久

4E

8015

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**